

JC17 Rec'd PCT/PTO 27 JUN 2005

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE


Applicant : Hideyasu MATSUMURA et al. **Mail Stop PCT**  
Appl. No: : Not Yet Assigned PCT Branch  
I. A. Filed : March 22, 2004  
(U.S. National Phase of PCT/JP2004/003834 )  
For : EXPANDABLE BEADS OF STYRENE-MODIFIED LINEAR  
LOW-DENSITY POLYETHYLENE-BASED RESIN, PRODUCTION  
METHOD THEREFOR, PRE-EXPANDED BEADS AND  
EXPANDED MOLDED ARTICLE

**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
U.S. Patent and Trademark Office  
Customer Service Window, Mail Stop PCT  
Randolph Building  
401 Dulany Street  
Alexandria, VA 22314  
Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 and 365 based upon Japanese Application No. 2003-082990, filed March 25, 2003. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,  
Hideyasu MATSUMURA et al.

  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027  
Leslie J. Paperner  
Reg. No. 33,329

June 27, 2005  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

10/54 0866

PCT/JP2004/003834

Rec'd PCT/PTO 27 JUN 2005

22.3.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

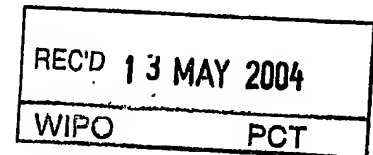
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月25日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-082990  
[ST. 10/C]: [JP2003-082990]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化成成品工業株式会社

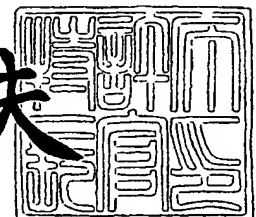


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3034400

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSE-11102

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/16

【発明の名称】 スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子、その製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県守山市守山 4 - 1 - 1 4 - 2 0 3

    【氏名】 松村 英保

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9

    【氏名】 筒井 恭孝

【特許出願人】

    【識別番号】 000002440

    【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065248

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野河 信太郎

    【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014203

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9716731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子、その製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分 100 重量部に対して、スチレン系樹脂成分 50～1000 重量部を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む発泡性樹脂粒子であって、かつ前記低密度ポリエチレン系樹脂成分と前記スチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が該基材樹脂中に 2 重量%未満含まれていることを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項 2】 前記低密度ポリエチレン系樹脂成分 100 重量部に対して、前記スチレン系樹脂成分が、300 重量部を超え、かつ 1000 重量部以下の割合で含まれる請求項 1 に記載のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を予備発泡させて得られた予備発泡粒子。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の予備発泡粒子を発泡成形させて得られた発泡成形体。

【請求項 5】 分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子 100 重量部と、スチレン系モノマー 50～1000 重量部と、前記スチレン系モノマー 100 重量部に対して 0.1～0.9 重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を  $T^{\circ}\text{C}$  としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$  ～  $(T-8)^{\circ}\text{C}$  もしくは  $(T+1)^{\circ}\text{C}$  ～  $(T+5)^{\circ}\text{C}$  の温度で、前記スチレン系モノマーの重合を行い、

重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法

。

【請求項 6】 分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子 100 重量部と、スチレン系モノマー 50～300 重量部と、前記スチレン系モノマー 100 重量部に対して 0.1～0.9 重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を  $T^{\circ}\text{C}$  としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$  ～  $(T-8)^{\circ}\text{C}$  もしくは  $(T+1)^{\circ}\text{C}$  ～  $(T+5)^{\circ}\text{C}$  の温度で、前記スチレン系モノマーの第 1 の重合を行い、

重合転化率が 80.0～99.9% に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー 100 重量部に対して 0.1～0.9 重量部の重合開始剤を加え、かつ前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を  $T^{\circ}\text{C}$  としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$  ～  $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 、もしくは  $(T+1)^{\circ}\text{C}$  ～  $(T+5)^{\circ}\text{C}$  の温度とすることで、前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子への前記スチレン系モノマーの含浸と第 2 の重合とを行い（但し、第 1 の重合と第 2 の重合で使用するスチレン系モノマーの合計が 1000 重量部以下）、

重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

。

【請求項 7】 前記直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子が、粒子の長さを  $L$ 、平均径を  $D$  とした場合の  $L/D$  が 0.6～1.6 である円筒状ないしは略球状であり、平均粒子径が 0.2～1.5 mm である請求項 5 又は 6 に記載のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子、その製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般にポリエチレン系樹脂の発泡体は、弾性が高く、耐油性、耐衝撃性に優れているので、包装資材として使用されている。しかし、剛性が低く圧縮強度が弱い等という短所を有している。一方、ポリスチレン系樹脂の発泡体は剛性には優れているが、脆いという短所を有している。

## 【0003】

このような欠点を改良する方法として、特公昭51-46138号公報（特許文献1）、特公昭52-10150号公報（特許文献2）、特公昭58-53003号公報（特許文献3）、特開昭62-59642号公報（特許文献4）では、ポリエチレン系樹脂にスチレンモノマーを含浸させて重合を行い、スチレン改質ポリエチレン系樹脂発泡粒子を得る方法が提案されている。これらの方法で用いられるポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等がほとんどで、ポリエチレン中へのスチレンの分散が不十分である。そのため、十分な剛性や耐衝撃性を得るにはポリエチレンを架橋する必要がある、架橋体からなるゲル分の発生が見られた。

## 【0004】

また、これらの問題を解決するため特許第2668384号（特許文献5）では、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部、ビニル芳香族モノマー5～300重量部及び該モノマー100重量部に対して1～3重量部の重合開始剤を水性媒体中に分散させ、前記モノマーの重合が実質的に起こらない温度に加熱して前記モノマーを前記ポリエチレン系樹脂粒子の内部及び表面に含浸せしめた後、上記水性懸濁液の温度を上昇させて前記モノマーの重合を行い、ビニル芳香族重合体をポリエチレン中にミクロ分散させることで、剛性及び耐衝撃性に優れた改質ポリエチレン系樹脂発泡成形体を得る方法が提案されている。

## 【0005】

しかし、この方法によれば全てのモノマーをポリエチレンに含浸させてから重合を行うため、ポリエチレンに対するモノマーの含有量には限界があり、多量の

モノマーを含む場合、含浸しきれずに残ったモノマーの重合が進行し、多量の重合粉末を発生するという問題がある。更に、ビニル芳香族重合体に対するポリエチレンの比率が高い場合、発泡剤の保持性に乏しいため、低密度化が困難である。また、使用する重合開始剤の量が1～3重量部と多く、そのためビニル芳香族重合体の分子量は小さくなり十分な強度を持つ成形体を得ることは困難であった。

#### 【0006】

また、この特許の実施例では融点が122℃の直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂粒子にスチレンモノマーを加えた後、115℃で重合を行うことが示されている（なお、この特許の実施例では、融点が明記されていないが、本発明の発明者等は、実施例に記載された樹脂粒子の商品名から、樹脂粒子が上記融点を示すことを確認している）。しかし、この温度で重合した場合、スチレンモノマーのポリエチレン鎖へのグラフト重合が起こりやすい。その結果として、得られる樹脂には架橋に由来するゲル分の発生はないが、グラフト重合に由来するゲル分の発生が見られた。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特公昭51-46138号公報

##### 【特許文献2】

特公昭52-10150号公報

##### 【特許文献3】

特公昭58-53003号公報

##### 【特許文献4】

特開昭62-59642号公報

##### 【特許文献5】

特許第2668384号

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

スチレンをポリエチレン系樹脂に含浸重合させて得られる樹脂に発泡剤を含有



させ、加熱成形して発泡成形品を得る場合、十分な剛性や耐衝撃性を得るためには上記のようにポリエチレンを架橋させる必要があった。しかし、発泡成形品を回収して再利用しようとした場合、その溶融樹脂には架橋に由来するゲル分が含まれるため再使用が困難であった。

#### 【0009】

また、ポリエチレンに対するスチレンモノマーの量が多い場合、ポリエチレンに吸収されずに単独で重合が起こるためポリスチレンの粉末樹脂が多数発生するという問題があった。

#### 【0010】

従って、ポリエチレンに対するスチレンの比率を広く変化させることができ、しかも架橋やグラフト重合に由来するゲル分の発生が少なく、十分な強度を有する発泡成形体を提供できるスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の開発が期待されている。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、スチレンのポリエチレン鎖へのグラフト重合等に由来するゲル分の発生を極力抑えることでリサイクルが容易であり、しかも耐衝撃性をはじめとする物性の極めて優れた発泡成形体を与えるスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を得ることを目的とする。

#### 【0012】

本発明の発明者等は、上記目的を実現するため鋭意研究を重ねた結果、ポリエチレンとして直鎖状低密度ポリエチレンを使用し、スチレンモノマーを加えて特定の温度範囲で重合させることで、無架橋でありかつリサイクル性を阻害するゲル分が発生せず、ポリエチレンのもつ強靱性とポリスチレンの剛性を十分に発揮する発泡成形体を与えうるスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を得られることを見出し本発明に至った。

#### 【0013】

かくして、本発明によれば、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分100重量部に対して、スチレン系樹脂成分50～1000重量部を含有する基

材樹脂と揮発性発泡剤とを含む発泡性樹脂粒子であって、かつ前記低密度ポリエチレン系樹脂成分と前記スチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が該基材樹脂中に2重量%未満含まれていることを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

#### 【0014】

更に、本発明によれば、上記スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を予備発泡させて得られた予備発泡粒子が提供される。

#### 【0015】

また、本発明によれば、上記予備発泡粒子を発泡成形させて得られた発泡成形体が提供される。

#### 【0016】

更に、本発明によれば、分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～1000重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を $T^{\circ}\text{C}$ としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T-8)^{\circ}\text{C}$ もしくは $(T+1)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T+5)^{\circ}\text{C}$ の温度で、前記スチレン系モノマーの重合を行い、

重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

#### 【0017】

また、本発明によれば、分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～300重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系

モノマーを前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を $T^{\circ}\text{C}$ としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T-8)^{\circ}\text{C}$ もしくは $(T+1)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T+5)^{\circ}\text{C}$ の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行い、

重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤を加え、かつ前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を $T^{\circ}\text{C}$ としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 、もしくは $(T+1)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T+5)^{\circ}\text{C}$ の温度とすることで、前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子への前記スチレン系モノマーの含浸と第2の重合とを行い（但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計が1000重量部以下）、

重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子（以下、発泡性樹脂粒子と称する）は、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分及びスチレン系樹脂成分を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む。

#### 【0019】

本発明において使用される無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分（以下、単にポリエチレン系樹脂成分と称する）は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。この内、1-ブテン、1-ヘキセンが好ましい。エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの構成比は、所望する物性に応じて適宜変化するが、1:0.01～0.1（重量比）の範囲であることが好ましい。なお、低密度とは、0.910～0.925の範囲を意味する

## 【0020】

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、架橋及び／又は分岐鎖を有する低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、これら2種以上を併用してもよい。

## 【0021】

スチレン系樹脂成分は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のモノマー由来の樹脂成分が挙げられる。

## 【0022】

スチレン系樹脂成分の量は、ポリエチレン系樹脂成分100重量部に対して50～1000重量部、好ましくは100～900重量部である。50重量部未満では、スチレン系樹脂成分の剛性が良好であるという特性が発現し難い。また、揮発性発泡剤の保持性が極端に悪くなるため、低密度化が困難であり、発泡成形性にも乏しくなる。また、1000重量部を超える場合、ポリエチレン系樹脂成分の弾性が高く、耐油性、耐衝撃性が良好であるという特性が発現し難い。更に、ポリエチレン系樹脂成分の内部にスチレンが十分に吸収されず単独で重合するため、多量の粉末を発生することとなる。

## 【0023】

特に、スチレン系樹脂成分の量が300重量部以上の発泡性樹脂粒子は、従来の方法では、スチレン系樹脂成分を均一に含む発泡性樹脂粒子を得ることが困難であるが、本発明では均一に含む発泡性樹脂粒子を提供することができる。

## 【0024】

揮発性発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン等の炭化水素を単独もしくは2種以上混合して用いることができる。発泡剤の含有量は、発泡性樹脂粒子を構成する樹脂成分（ポリエチレン系樹脂成分及びスチレン系樹脂成分の合計）100重量部に対して、5～10重量部であることが好ましい。

## 【0025】

更に、本発明では、ポリエチレン系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が発泡性樹脂粒子の内、基材樹脂中に2重量%未満含まれている。ゲル分の量が、この範囲内であることで、リサイクルが容易であり、しかも耐衝撃性をはじめとする物性の極めて優れた発泡成形体を与える発泡性樹脂粒子を提供できる。ゲル分が2重量%以上ではリサイクル等を目的として樹脂を押出機等で熔融混練した場合、溶解しないゲル分がブツとなるため、造粒する場合ストランド切れ等を起こし、リサイクルを困難にするため好ましくない。なお、ゲル分組成にスチレンが含まれていることは熱分解GCにて確認する。

#### 【0026】

また、発泡性樹脂粒子は、粒子の長さを $L$ 、平均径を $D$ とした場合の $L/D$ が0.6～1.6である円筒状ないしは略球状であり、平均粒子径が0.3～2.0mmであることが好ましい。 $L/D$ が0.6以下ないしは1.6以上のように扁平度が大きい場合は、スチレン改質の発泡性樹脂粒子として予備発泡し、金型に充填して発泡成形体を得る際の金型への充填性が悪くなるため好ましくない。また形状も充填性をよくするには略球状がより好ましい。平均粒子径は0.3mm未満の場合、発泡剤の保持性が低くなり、低密度化が困難となるため好ましくない。2.0mmを超える場合、充填性が悪くなるだけでなく成形体の薄肉化も困難となるため好ましくない。

#### 【0027】

次に、本発明の発泡性樹脂粒子の製造方法を説明する。

#### 【0028】

まず、分散剤を含む水性懸濁液中に、ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～1000重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させる。

#### 【0029】

また、ポリエチレン系樹脂粒子は、粒子の長さを $L$ 、平均径を $D$ とした場合の $L/D$ が0.6～1.6である円筒状ないしは略球状であり、平均粒子径が0.2～1.5mmであることが好ましい。 $L/D$ が0.6以下ないしは1.6以上のように扁平度が大きい場合は、スチレン改質の発泡性樹脂粒子として予備発泡

し、金型に充填して発泡成形体を得る際の金型への充填性が悪くなるため好ましくない。また形状も充填性をよくするには略球状がより好ましい。平均粒子径は 0.2 mm 未満の場合、発泡剤の保持性が低くなり、低密度化が困難となるため好ましくない。1.5 mm を超える場合、充填性が悪くなるだけでなく成形体の薄肉化も困難となるため好ましくない。

#### 【0030】

水性懸濁液を構成する水性媒体としては、水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）との混合媒体が挙げられる。

#### 【0031】

分散剤としては、特に限定されず、公知のものをいずれも使用することができる。具体的には、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸ナトリウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物等が挙げられる。

#### 【0032】

重合開始剤としては一般にスチレン系モノマーの懸濁重合開始剤として用いられているものを使用できる。たとえば、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート等の有機化酸化物である。これらの開始剤は単独もしくは2種以上を併用してもよい。

#### 【0033】

重合開始剤量は、スチレン系モノマー100重量部に対して、0.1~0.9重量部が好ましい。0.1重量部未満ではスチレンの重合がスムーズに行われず、ポリエチレン系樹脂粒子表面や外部において単独で重合するため均一性を損なうし、粉末の生成も多くなり好ましくない。0.9重量部を超える重合開始剤の使用は、スチレン系樹脂の分子量を低くする。良好な物性を得るためにはスチレン分の分子量は20万~40万程度が好ましいが、0.9重量部を超える量ではこれを下回るものしか得られない。

#### 【0034】

次に、スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱してスチレン系モノマーをポリエチレン系樹脂粒子に含浸させる。

【0035】

ポリエチレン系樹脂粒子内部にスチレン系モノマーを含浸させる時間は30分～2時間が適当である。十分に含浸させる前に重合が進行するとスチレンの微粉末を生成してしまうからである。前記モノマーが実質的に重合しない温度とは、高い方が含浸速度を速めるには有利であるが、重合開始剤の分解温度を考慮して決定する必要がある。

【0036】

次いで、ポリエチレン系樹脂粒子の融点を $T^{\circ}\text{C}$ としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T-8)^{\circ}\text{C}$ もしくは $(T+1)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T+5)^{\circ}\text{C}$ の温度で、前記スチレン系モノマーの重合を行う。

【0037】

重合温度が、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ 未満ではポリエチレンの結晶部分の融解が十分でなく、スチレン系モノマーの重合がポリエチレン系樹脂粒子内部で均等に行われないため好ましくない。

【0038】

また $(T-8)^{\circ}\text{C}$ を超え $(T+1)^{\circ}\text{C}$ 未満の温度範囲で重合を行った場合、得られた発泡性樹脂粒子のゲル分が2重量%を超えるため好ましくない。重合開始剤と重合温度の選択によってはゲル分が40重量%を超える場合がある。上記温度範囲は融点より少し低い温度であり、この温度では結晶はほとんど存在しないが、ポリマー鎖はフリーの状態ではないため、スチレン系モノマーはポリエチレン鎖へグラフト重合する確率が高くなるものと推定される。なお、ゲル分が2重量%を超えると溶解した場合ブツとなるため、押出機等で造粒する場合ストランド切れ等を起こすため好ましくない。

【0039】

また、 $(T+5)^{\circ}\text{C}$ を超える温度では重合反応器の内圧が上昇するためスチレン系モノマーの添加が困難になるばかりでなく、ゲル分も発生する。このような高温ではポリエチレン鎖の水素の引き抜きが起こりやすくなり、グラフト重合が

進行しやすくなるためと推定している。

#### 【0040】

最後に、重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することで、発泡性樹脂粒子を得ることができる。

#### 【0041】

上記方法により良好な特性の発泡性樹脂粒子を得ることができるが、ポリエチレン系樹脂粒子100重量部に対するスチレン系モノマーが300重量部を超える場合、ポリスチレンの粉末粒子が多くなる傾向にある。粉末の発生を極力少なくするためには、以下のようにスチレン系モノマーを2段階に分けてポリエチレン系樹脂粒子に含浸させることが好ましい。

#### 【0042】

まず、分散剤を含む水性懸濁液中に、ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～300重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させる。

#### 【0043】

次に、スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記ポリエチレン系樹脂粒子に含浸させる。

#### 【0044】

更に、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点を $T^{\circ}\text{C}$ としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T-8)^{\circ}\text{C}$ もしくは $(T+1)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T+5)^{\circ}\text{C}$ の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行う。

#### 【0045】

次に、重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤を加え、かつ前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点を $T^{\circ}\text{C}$ としたとき、 $(T-15)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T-8)^{\circ}\text{C}$ 、もしくは $(T+1)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T+5)^{\circ}\text{C}$ の温度とすることで、前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子への前記スチレン系モノマーの含浸と第2の重合とを行う。但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計は、1000重量部以下である。



## 【0046】

重合転化率が80.0%に達していれば300重量部を超えるスチレン系モノマーを添加した時、ポリエチレン系樹脂粒子中に速やかに含浸及び重合が行われるためポリスチレンの粉末粒子の発生を抑えることができる。重合転化率が99.9%を超えると添加されたスチレン系モノマーは含浸されにくくなり、重合速度も低下するため粉末の発生を抑えにくくなる。

## 【0047】

2回目のスチレン系モノマーと重合開始剤混合液の添加方法は、連続的でも断続的でもよいが、重合粉末の生成を防ぐためにポリエチレン系樹脂粒子内部への含浸と重合をほぼ同時に行う必要がある。比較的高い温度での重合であるため、あまり添加速度が速いと含浸される前に重合が進んでしまうため好ましくない。重合転化率が高くなりすぎると重合速度が低下するため、極端に遅い添加速度は重合を妨げるため好ましくない。例えば、添加速度は、300～1000重量部を添加するのに3～5時間である。

## 【0048】

最後に、重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することで発泡性樹脂粒子を得ることができる。

## 【0049】

上記のようにして得られた本発明の発泡性樹脂粒子は、公知の方法で所定の密度に予備発泡させることで予備発泡粒子とすることができる。

## 【0050】

更に、予備発泡粒子を金型内に充填し、再度加熱して予備発泡粒同士を熱融着させることで、発泡成形体を得ることができる。加熱用の媒体は水蒸気が好適に使用される。発泡成形体の密度は20～200kg/m<sup>3</sup>が好ましい。20kg/m<sup>3</sup>より低密度にすると十分な強度が得られず、200kg/m<sup>3</sup>より高密度では軽量化ができないことやポリエチレン発泡成形体の特徴のひとつである弾性等が十分に発揮できないため好ましくない。

## 【0051】

得られた発泡成形体は強靱であり、衝撃強度に優れたものである。また、スチ

レンでの改質により剛性も高い。発泡成形体を  $21.5 \times 4 \times 2$  cm の大きさにカットしたサンプルを、155 mm のスパンで配置された一对の保持部材上に載置し、両保持部材の中間位置でかつサンプルの幅方向の中心位置に、重さ 321 g の鋼球を落下させた時のサンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値とした時、落球衝撃値が 60 cm 以上であることが好ましい。落球衝撃値が 60 cm 未満の成形体でも使用することは可能であるが、60 cm 以上であれば容易に割れ欠けを生じず、輸送箱等に使用することができる。

#### 【0052】

本発明の発泡成形体は、種々の用途に使用できるが、特に自動車内装材、バンパー内部に装着されるエネルギー吸収材、重量梱包材等に好適に使用できる。

#### 【0053】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0054】

##### (ゲル分の測定)

樹脂粒子 1 g をフラスコに計量し、トルエン 100 ml を加えた後、130℃ のオイルバス中にて 24 時間かけて溶解させる。オイルバスより取り出した後、直ちに 80 メッシュ ( $\phi 0.12$  mm) の金網にて濾過し、金網上に残った沸騰トルエンに不溶の試料を取り出す。取り出した試料を 130℃ のオーブン中に 1 時間放置してトルエンを除去乾燥し、残った固形物の重量を測定する。ゲル分率は次式で求められる。

#### 【0055】

##### 【数1】

$$\frac{\text{残った固形物の重量}}{\text{試料重量}} \times 100 = \text{ゲル分 (重量\%)}$$

#### 【0056】

残った固形物を約 200  $\mu$  g 精秤し、強磁性金属体 (パイロヒール: 日本分析

工業社製)に圧着するように包み、熱分解装置キューリーポイントパイロライザー JHP-3 型 (日本分析工業社製) を用いて発生した分解生成物をガスクロマトグラフ Auto System (パーキンエルマー社製) を用いてポリスチレン量を測定した。その測定条件は、パイロホイル 590℃-5 set、オープン温度 280℃、ニードル温度 300℃で、カラムは DB-5 ( $0.25\mu\text{m} \times \phi 0.25\text{mm} \times 30\text{m}$  J & W 社製) を用いた。カラム温度条件は、50℃ (1 分) → 昇温 10℃/分 → 100℃ → 昇温 40℃/分 → 320℃ (3.5 分) で、キャリアーガス He、キャリアー流量 1 ml/分、カラム入口圧力 12 psi、注入口温度 300℃、検出器温度 300℃、検出器 FID とした。定量は標準試料に旭化成社製ポリスチレン樹脂 QC254 を用いた絶対検量線法である。

#### 【0057】

(衝撃強度の測定)

各実施例、比較例の予備発泡粒子から製造した発泡成形体を、 $215 \times 40 \times 20\text{mm}$  の大きさにカットしたサンプルを作製した。次にこのサンプルを、15.5 mm のスパンで配置された一对の保持部材上に載置したのち、両保持部材の中間位置でかつサンプルの幅方向の中心位置に、所定の高さから重さ 321 g の鋼球を落下させて、サンプルの破壊の有無を確認した。

#### 【0058】

この試験を鋼球を落下させる高さを変えて繰り返し行い、サンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値とし、衝撃強度を評価した。

#### 【0059】

(樹脂粒子中のポリスチレン成分の分子量の測定)

重合体の平均分子量 ( $M_w$ ) は GPC (Gel Permeation Chromatography) によって以下の条件で測定した。

#### 【0060】

測定装置: 東ソー社製 高速 GPC 装置 HLC-8020

カラム: 積水ファインケミカル社製 HSG-60S  $\times$  2 本 HSG-40H  $\times$  1 本 HS G-20H  $\times$  1 本

測定条件: カラム温度: 40℃

移動相: THF (テトラヒドロフラン)

流量: 1.0 ml/分

注入量: 500 ml

検出器: 東ソー社製 RID-6A

試料の分子量測定: 試料の分子量測定に当たっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の分子量の対数とカウンド数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択した。また本発明においてポリスチレンの検量線は、重量平均分子量が  $2.74 \times 10^3$ 、 $1.91 \times 10^4$ 、 $1.02 \times 10^5$ 、 $3.55 \times 10^5$ 、 $2.89 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$  である東ソー社製の6個のポリスチレン標準試料 (TSKスタンダードポリスチレン) を用いて作製した。

#### 【0061】

(粉末量の測定)

重合スラリーサンプルを、上部に35メッシュの金網を貼り付けた通水孔を有するポリビーカーに約1000g計量する。これに洗浄水約6リットルを徐々に流し込み、上部通水孔から流れ出た液を採取する。この液をガラス繊維ろ紙 (GA-100) で濾過し、60℃のオーブン中で3時間乾燥させた後、乾いた粉末樹脂の重量を測定する。また、洗浄後のスラリーサンプルに残っている樹脂も乾燥させてその重量を測定し、下式により粉末量を求める。

#### 【0062】

【数2】

$$\frac{\text{粉末樹脂重量 (g)}}{\text{乾燥樹脂重量 (g)}} \times 100 = \text{粉末量 (重量\%)}$$

#### 【0063】

(発泡成形体密度の測定)

JIS A 9511:1995「発泡プラスチック保温板」記載の方法で測定した。

#### 【0064】

## (圧縮強度の測定)

J I S A 9 5 1 1 : 1 9 9 5 「発泡プラスチック保温材」記載の方法により測定した。すなわち、テンシロン万能試験機 U C T - 1 0 T (オリエンテック社製) を用いて、試験体サイズは  $50 \times 50 \times 50$  mm で圧縮速度を  $10 \text{ mm/min}$  として 5 % 圧縮時の圧縮強度を測定した。

## 【0065】

## 実施例 1

## (ポリエチレン系樹脂粒子の作製)

直鎖状低密度ポリエチレン (エチレン・ヘキセン共重合体、メルトインデックス  $1.0 \text{ g/10 分}$ 、密度  $0.921 \text{ g/ml}$ 、融点  $126^\circ\text{C}$ ) を押出機にて造粒し、 $L/D = 0.9$ 、平均粒径が  $0.8 \text{ mm}$  の略球状のポリエチレン系樹脂粒子を得た。なお、造粒時に気泡調整剤として、前記ポリエチレン 100 重量部に対して 0.5 重量部のタルクを添加した。

## 【0066】

## (スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の作製)

内容積 100 リットルのオートクレーブに純水  $40 \text{ kg}$ 、分散剤としてピロリン酸マグネシウム  $200 \text{ g}$ 、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ  $20 \text{ g}$  を加えて水性媒質とし、次にこれに前記ポリエチレン系樹脂粒子  $14 \text{ kg}$  を懸濁させ、回転数  $150 \text{ rpm}$  で撹拌した。

## 【0067】

これにスチレンモノマー  $26 \text{ kg}$  (ポリエチレン 100 重量部に対して  $185$  重量部) と  $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート  $78 \text{ g}$  (スチレンモノマー 100 重量部に対して  $0.3$  重量部) を含んだ混合液を加えて  $60^\circ\text{C}$  の温度で 60 分間放置してポリエチレン系樹脂中にスチレンモノマーを含浸させた後、 $117^\circ\text{C}$  に昇温し 4 時間重合させた。その後、 $140^\circ\text{C}$  の温度に昇温して 2 時間維持し、残存モノマーを強制重合させて減少させた後、冷却してスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は  $0.3$  重量%であり、得られた樹脂粒子のゲル分は  $0.3$  重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は  $0.07$  重量%であった。

## 【0068】

(スチレン改質ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の作製及びその発泡・成形評価)

内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダーに上記スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子 20 kg、トルエン 400 g を投入し、密閉してから回転させボタン 2800 g を圧入した。そして、70℃の温度に昇温して 4 時間維持してボタンを含浸させ後、冷却してスチレン改質ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を取り出した。取り出した発泡性樹脂粒子は直ちに水蒸気でかさ密度  $33 \text{ kg/m}^3$  に予備発泡した。翌日この予備発泡粒子を金型内に充填し、蒸気により加熱して予備発泡粒子同士を熱融着させ、発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の分子量は 32 万であり落球衝撃値は 80 cm と高く強度に優れたものであった。また、圧縮強度は、 $34 \text{ N/cm}^2$  であった。

## 【0069】

## 実施例 2

内容積 100 リットルのオートクレーブに純水 40 kg、分散剤としてピロリン酸マグネシウム 200 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 20 g を加えて水性媒質とし、実施例 1 で得られたポリエチレン系樹脂粒子 6 kg を懸濁させ、回転数 150 rpm で攪拌した。

## 【0070】

これにスチレンモノマー 12 kg (ポリエチレン 100 重量部に対して 200 重量部) と t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘエキシルカーボネート 36 g (スチレンモノマー 100 重量部に対して 0.3 重量部) を含んだ混合液を加えて 60℃の温度で 60 分間放置してポリエチレン系樹脂中にスチレンモノマーを含浸させた後、115℃に昇温し 3 時間重合させた。スチレンモノマーの重合転化率が 85.0% に達した後、115℃の温度で、スチレンモノマー 22 kg (ポリエチレン 100 重量部に対して 366 重量部) と t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘエキシルカーボネート 66 g (スチレンモノマー 100 重量部に対して 0.3 重量部) を含んだ混合液を 4 時間かけて滴下してポリエチレン内部にスチレンモノマーを含浸させながら重合を行った。その後 140℃の温度に昇温して

2時間維持し、残存モノマーを強制重合させて減少させた後、冷却してスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.7重量%であり、得られた樹脂粒子のゲル分は0.9重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は0.2重量%であった。また実施例1と同様にして得られた発泡成形体の分子量は32万であり落球衝撃値は70cmと高く強度に優れたものであった。また、圧縮強度は、 $42\text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0071】

##### 実施例3

ポリエチレン系樹脂粒子を20kg、スチレンモノマーを20kg（ポリエチレン100重量部に対して100重量部）、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート60g（スチレンモノマー100重量部に対して0.3重量部）とし、重合の温度を115℃としたこと以外は実施例1と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子及び発泡成形体を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.3重量%であり、得られた樹脂粒子のゲル分は0.6重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は0.15重量%であった。また得られた発泡成形体の分子量は30万であり落球衝撃値は90cmと高く強度に優れたものであった。また、圧縮強度は、 $30\text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0072】

##### 実施例4

重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを用い、重合温度を130℃としたこと以外、実施例1と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子及び発泡成形体を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.6重量%であり、得られた樹脂粒子のゲル分は0.8重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は0.15重量%であった。また得られた発泡成形体の分子量は27万であり落球衝撃値は85cmと高く強度に優れたものであった。また、圧縮強度は、 $35\text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0073】

##### 実施例5

重合開始剤 *t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエートを

156 g (スチレンモノマー 100 重量部に対して 0.6 重量部) 用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子及び発泡成形体を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.3 重量%であり、得られた樹脂粒子のゲル分は 0.4 重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 0.1 重量%であった。また得られた発泡成形体の分子量は 25 万であり落球衝撃値は 80 cm と高く強度に優れたものであった。また、圧縮強度は、 $32 \text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0074】

##### 比較例 1

ポリエチレン系樹脂粒子を 31 kg、スチレンモノマーを 9 kg (ポリエチレン 100 重量部に対して 30 重量部)、重合開始剤として t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート 27 g (スチレンモノマー 100 重量部に対して 0.3 重量部) としたこと以外は実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子のゲル分は 2.1 重量%であり、重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.6 重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 0.5 重量%であった。実施例 1 と同様の方法で発泡成形体を得ようとしたが、ガスの保持性に乏しく 30 倍の発泡成形品を得ることができなかった。また、圧縮強度は、 $25 \text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0075】

##### 比較例 2

重合温度を  $119^\circ\text{C}$  としたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.7 重量%であった。得られた発泡成形体の分子量は 27 万であり、落球衝撃値は 90 cm と高く強度に優れたものであったが、樹脂粒子のゲル分は 6.5 重量%と高く、リサイクルして使用するのは困難であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 1.4 重量%であった。また、圧縮強度は  $38 \text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0076】

##### 比較例 3

重合温度を  $121^\circ\text{C}$  としたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチ



レン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.8 重量%であった。得られた発泡成形体の分子量は 26 万であり、落球衝撃値は 100 cm と高く強度に優れたものであったが、樹脂粒子のゲル分は 25.0 重量%と高く、リサイクルして使用するのは困難であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 6.0 重量%であった。また、圧縮強度は、 $40 \text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0077】

##### 比較例 4

重合温度を  $122^\circ\text{C}$  としたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.7 重量%であった。得られた発泡成形体の分子量は 25 万であり、発泡成形体の落球衝撃値は 100 cm と高く強度に優れたものであったが、樹脂粒子のゲル分は 32.2 重量%と高く、リサイクルして使用するのは困難であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 8.5 重量%であった。また、圧縮強度は、 $42 \text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0078】

##### 比較例 5

重合温度を  $123^\circ\text{C}$  としたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.6 重量%であった。得られた発泡成形体の分子量は 26 万であり、落球衝撃値は 95 cm と高く強度に優れたものであったが、樹脂粒子のゲル分は 19.6 重量%と高く、リサイクルして使用するのは困難であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 5.2 重量%であった。また、圧縮強度は、 $40 \text{ N/cm}^2$ であった。

#### 【0079】

##### 比較例 6

重合温度を  $125^\circ\text{C}$  としたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.5 重量%であった。得られた発泡成形体の分子量は 26 万であり、落球衝撃値

は 90 cm と高く強度に優れたものであったが、樹脂粒子のゲル分は 4.6 重量% と高く、リサイクルして使用するのは困難であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 1.1 重量% であった。また、圧縮強度は、 $38 \text{ N/cm}^2$  であった。

#### 【0080】

##### 比較例 7

重合温度を 135℃ としたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.5 重量% であった。得られた発泡成形体の分子量は 22 万であり、落球衝撃値は 90 cm と高く強度に優れたものであったが、樹脂粒子のゲル分は 5.2 重量% と高く、リサイクルして使用するのは困難であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 1.3 重量% であった。また、圧縮強度は、 $38 \text{ N/cm}^2$  であった。

#### 【0081】

##### 比較例 8

重合開始剤量を 312 g (スチレンモノマー 100 重量部に対して 1.2 重量部) としたこと以外、比較例 2 と同様にして反応を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得た。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.6 重量% であり樹脂粒子のゲル分は 4.5 重量% であった。得られた発泡成形体の分子量は 15 万と低く、スチレンモノマーの重合がポリエチレン中で均一に行われなかったためか落球衝撃値も 35 cm であり強度に乏しいものであった。また、圧縮強度は、 $28 \text{ N/cm}^2$  であった。

#### 【0082】

実施例 1～5 及び比較例 1～9 の原料比及び重合条件を表 1 に、得られた発泡性樹脂粒子のゲル分及び粉末量、発泡成形体の分子量、落球衝撃値及び圧縮強度を表 2 にまとめて示す。

#### 【0083】

【表 1】

	PE/PS 重量部比	重合転化率 (%)	重合温度 (℃)	重合開始剤	開始剤量 (重量部)
実施例1	100/185	—	117	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
実施例2	100/566	85.0	115	TBPOEHC※1	0.3
実施例3	100/100	—	117	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
実施例4	100/185	—	130	ジクミルパーオキサイト	0.3
実施例5	100/185	—	117	TBPOTMH※2	0.6
比較例1	100/30	—	117	TBPOTMH※2	0.3
比較例2	100/185	—	119	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
比較例3	100/185	—	121	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
比較例4	100/185	—	122	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
比較例5	100/185	—	123	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
比較例6	100/185	—	125	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
比較例7	100/185	—	135	t-ブチルパーオキシヘンソエート	0.3
比較例8	100/185	—	119	t-ブチルパーオキシヘンソエート	1.2

※1 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘエキシルカーボネート

※2 t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート

【0084】

【表 2】

	ゲル分 (重量%)	粉末量 (重量%)	分子量	落球衝撃値 (cm)	圧縮強度 (N/cm <sup>2</sup> )
実施例1	0.3	0.3	32万	80	34
実施例2	0.9	0.7	32万	70	42
実施例3	0.6	0.3	30万	90	30
実施例5	0.8	0.6	27万	85	35
実施例6	0.4	0.3	25万	80	32
比較例1	2.1	0.6	30万	—	25
比較例2	6.5	0.7	27万	90	38
比較例3	25.0	0.8	26万	100	40
比較例4	32.2	0.7	25万	100	42
比較例5	19.6	0.6	26万	95	40
比較例6	4.6	0.5	26万	90	38
比較例7	5.2	0.8	22万	90	38
比較例8	4.5	0.6	15万	35	28

## 【0085】

## 【発明の効果】

本発明は、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂粒子にスチレン系モノマーを含浸させて重合を行う工程を特定の温度で行うことにより、スチレンモノマーのポリエチレンへの均一な含浸と重合が可能となり、高物性であり、特に耐衝撃性に優れた発泡成形体を与えるスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を得ることができる。また架橋やグラフト重合に由来するゲル分の発生が少ないため、リサイクルが容易となる。また、ポリエチレン内部にスチレン系モノマーを含浸させて重合させた後、ある程度重合が進行した状態でスチレン系モノマーを追加し、特定の温度で含浸と重合を同時に行うことで、重合中の粉末の

発生が少なく、かつ、スチレン分の比率の高いスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を得ることができるという利点を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゲル分の少ないスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を提供することを課題とする。

【解決手段】 無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分 100 重量部に対して、スチレン系樹脂成分 50～1000 重量部を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む発泡性樹脂粒子であって、かつ前記低密度ポリエチレン系樹脂成分と前記スチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が該基材樹脂中に 2 重量%未満含まれていることを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子により上記課題を解決する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 9 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 4 4 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化成品工業株式会社